1868

Larnaudie

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES GLUCOSIDES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le 28 *août* 1868

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

Par Marcel-Ferdinand LARNAUDIE

Né à Cambes (Gironde).

PHARMACIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY................	Chimie inorganique.
	BERTHELOT.........	Chimie organique.
	LECANU..............	Pharmacie.
	CHEVALLIER........	Pharmacie.
	CHATIN..............	Botanique.
	A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
	N..	Toxicologie.
	BUIGNET	Physique.
	PLANCHON...........	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.— *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A M. LE Dr LUTZ

PHARMACIEN EN CHEF A L'HÔPITAL SAINT-LOUIS,
PROFESSEUR AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Hommage de reconnaissance pour les savantes leçons et la bienveillante sollicitude dont il m'a honoré.

A M. LE Dr LAILLIER

MÉDECIN DE L'HÔPITAL SAINT-LOUIS,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

HOMMAGE TRÈS-RESPECTUEUX.

PRÉPARATIONS.

GALÉNIQUES.	CHIMIQUES.
1° Teinture éthérée de digitale.	1° Mannite.
2° Teinture éthérée de castereum	2° Santonine.
3° Teinture éthérée de mastic.	3° Digitaline.
4° Teinture éthérée de cantharides.	4° Cantharidine.
5° Teinture éthérée de camphre.	5° Cathartine.

DES

GLUCOSIDES

On désigne sous le nom générique de glucosides, certains principes immédiats, fort répandus dans les êtres organisés, qui possèdent la propriété de se dédoubler en plusieurs composés distincts, au nombre desquels figure un sucre déterminé, la glucose. Ces principes se rencontrent dans les écorces, dans les racines, dans les feuilles, dans les fruits, dans les semences, dans les liquides d'une multitude de plantes.

Plusieurs d'entre eux jouent un rôle intermédiaire dans la formation des diverses essences qui ne préexistent pas à l'état libre dans les végétaux, par exemple dans celle de l'essence d'amandes amères, d'autres semblent précéder le développement de quelques matières colorantes, notamment de l'alizarine. Enfin un principe probablement analogue, l'hématocristalline fait partie des globules du sang et un autre la chitine concourt à former l'enveloppe de plusieurs classes d'animaux invertébrés.

Les glucosides sont des corps d'une très grande instabilité, et

nous verrons bientôt combien cette circonstance est défavorable au succès des recherches analytiques et synthétiques de ces composés. En revanche, cette instabilité des glucosides leur permet de se prêter avec facilité et sans le concours d'agents destructeurs aux transformations qui s'accomplissent dans les êtres vivants.

En effet, sous les influences les plus légères et par la simple fixation des éléments de l'eau, les glucosides peuvent subir les dédoublements les plus variés et acquérir des propriétés physiques, chimiques et physiologiques essentiellement différentes de leurs propriétés primitives.

C'est ainsi que la salicine, substance amère, peu soluble dans l'eau, se métamorphose sous l'influence des ferments et des acides étendus, en glucose et en *saligénine*, c'est-à-dire en deux principes sucrés très-solubles dans l'eau.

A ce point de vue les glucosides qui sont formés par l'union de plusieurs principes distincts avec la glucose se prêtent aux dédoublements les plus intéressants, car ils peuvent se décomposer par degrés successifs en perdant un à un leurs principes constituants et former, suivant l'ordre suivi dans ces séparations, une très-grande variété de principes nouveaux et dissemblables.

L'amygdaline fournit à cet égard un exemple remarquable. D'après les épreuves analytiques, ce principe naturel peut être regardé comme une combinaison de quatre principes distincts à savoir : la glucose, l'aldéhyde benzoïque, l'acide formique et l'ammoniaque.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = \left\{ \begin{array}{l} 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2} \\ + C^{2}H^{2}O^{4} + AzH^{3} - 4\,H^{2}O^{2} \end{array} \right.$$

C'est une substance neutre fixe, cristallisable, inodore, amère, peu soluble dans l'eau ; elle n'est pas vénéneuse à faible dose ; voici ses principales transformations :

1° Soumise à l'action des ferments, elle fixe les éléments de

l'eau et produit de la glucose, c'est-à-dire un principe sucré très-soluble dans l'eau, de l'essence d'amandes amères, c'est-à-dire un principe liquide, volatil, odorant, insoluble dans l'eau, et enfin de l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire un principe acide, liquide, extrêmement volatil, odorant et vénéneux au plus haut degré. Par suite de la transformation de ce dernier corps, une substance peu active sur l'économie humaine se trouve transformée en poison violent. L'équation suivante exprime cette transformation :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2\,H^{2}O^{2} = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH$$

2° Dans d'autres conditions, mais toujours par la simple fixation des éléments de l'eau, l'amygdaline peut se résoudre avec facilité en un composé acide, l'acide amygdalique et un composé alcalin, l'ammoniaque, tous deux fort solubles dans l'eau ; le premier corps correspond à trois composants de l'amygdaline, à savoir l'acide formique, l'aldéhyde benzoïque et la glucose ;

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + H^{2}O^{2} = C^{40}H^{26}O^{24} + AzH^{3}$$

Dans d'autres conditions encore l'amygdaline fournit de l'acide benzylaloformique de la glucose et de l'ammoniaque.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 4\,H^{2}O^{2} = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{16}H^{8}O^{6} + AzH^{3}$$

Enfin, l'amygdaline pourra se résoudre complétement en glucose, aldehyde benzoïque, acide formique et ammoniaque.

On voit donc comment une substance neutre peut fournir divers acides et un alcali ; comment un corps presque insoluble peut se changer en d'autres corps très-solubles ; une matière amère en un composé très-sucré ; comment un être fixe et inodore devient une essence volatile et odorante ; comment enfin un principe non vénéneux se métamorphose en poison énergique, toutes ces transformations étant effectuées en vertu d'actions chimiques très-

faibles et dès la température ordinaire, c'est-à-dire dans des conditions compatibles avec l'existence des êtres organisés.

Cette instabilité, si favorable aux transformations des glucosides dans les êtres vivants, est une des circonstances qui nuisent le plus au succès des recherches analytiques et synthétiques de ces composés.

Ils ne peuvent, en effet, supporter l'action de presque aucun des agents d'hydratation habituels, et on verra combien sont restreintes les circonstances de leur dédoublement.

L'eau, qui dédouble si nettement vers 220° les corps gras dont la constitution est analogue à celle des glucosides, ne peut être employée pour dédoubler ces derniers, parce que la température déjà nécessaire pour effectuer la réaction suffirait pour détruire le glucose régénéré. Si l'on essaye de se restreindre à la température de 100° au plus, l'eau demeure à peu près sans action sur les glucosides.

Les alcalis peuvent être employés, mais le plus souvent leur usage est interdit à cause de leur action sur la glucose.

Reste donc l'action des acides minéraux concentrés et celle même des acides faibles ou dilués.

Les premiers doivent être écartés. En effet, l'acide sulfurique concentré détruit immédiatement les glucosides à la température ordinaire avec formation de matières rougeâtres ou brunâtres de nature humoïde. L'acide chlorhydrique exerce à 100° une action analogue. On s'explique ces résultats en remarquant que ces agents détruisent la glucose à l'état de liberté, à plus forte raison l'altèrent ils dans sa combinaison, au moment même où ils tendent à en déterminer la régénération.

L'action des acides minéraux étendus paraît plus favorable. A la vérité les glucosides résistent assez énergiquement à l'action des acides étendus, même à 100°; cependant, en prolongeant la réaction pendant un temps suffisant on réussit enfin à résoudre les glucosides en leurs composants. Ce mode de doublement quoi-

que plus ménagé que les précédents n'est pas tout à fait inoffensif, car il arrive souvent qu'une partie du principe sucré se trouve détruite durant les traitements et demeure transformée en acide glucique et en matières humoïdes. Un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool agit à froid dans le même sens qu'un acide dilué.

Enfin les ferments permettent quelquefois de résoudre par simple hydratation les glucosides en leurs générateurs. Leur action est d'autant plus utile, qu'elle opère ce dédoublement dès la température ordinaire et sans l'intervention d'agents violents. A ce point de vue, elle rappelle les circonstanees qui président aux métamorphoses des mêmes principes dans les êtres vivants.

On voit, par les détails qui précèdent, les difficultés que présente l'étude analytique de ces composés ; on ne sera donc pas étonné des nombreuses discussions dont la constitution des glucosides a été l'objet.

On a surtout controversé l'origine du glucose qui résulte de leurs transformations. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance primitive, alors qu'elle donne naissance à des glucoses, est détruite sans retour par la décomposition qu'elle subit; d'après cette opinion les corps qui en dérivent ne présentent avec le principe générateur aucune relation nécessaire et indépendante du réactif spécial qui en provoque la formation.

Au contraire on peut soutenir que cette décomposition est dans la plupart des cas un simple dédoublement; elle se borne à mettre en liberté des corps préexistants et intimement combinés les uns avec les autres. Dans les cas même où l'action des réactifs modifie les combinaisons autrement que par simple fixation ou soustraction d'eau, elle ne s'exerce pas accidentellement; mais, comme le prouvent les métamorphoses des corps gras et de la salicine, cette action des réactifs peut toujours s'expliquer par l'influence distincte que les agents chimiques exerceraient sur chacun des composés préexistants.

C'est ici que la synthèse doit intervenir d'une manière décisive.

Elle a déjà tranché la question au moins dans sa signification la plus générale.

En effet, M. Berthelot a réussi à former, par voie de combinaison directe, tout un ensemble de substances comparables aux composés naturels dont il s'agit.

Si la mobilité de ces derniers et le peu de stabilité du glucose que l'on peut considérer comme leur générateur opposent encore de grands obstacles à leur reconstitution artificielle, cependant l'étude des composés analogues suffit jusqu'à présent pour définir la loi des séries fondamentales et le caractère des méthodes synthétiques relatives à ces nouveaux problèmes.

Il résulte des expériences de M. Berthelot que les composés artificiels du glucose présentent l'analogie la plus frappante avec les corps gras neutres.

Les propriétés physiques des combinaisons formées avec un même acide, soit par la glycérine, soit par le glucose, sont tellement analogues que l'on pourrait les confondre : même aspect général, fusibilité pareille, solubilité analogue dans les mêmes dissolvants, tout concourt à rapprocher ces deux catégories de combinaisons. Seulement les composés glucosiques possèdent une fluidité moindre, une tendance plus marquée à prendre l'état solide; mais ces différences sont d'ordinaire peu apparentes et d'une appreciation difficile.

Les propriésés chimiques des composés glucosiques sont également semblables à celles des corps gras neutres, car les deux groupes de substances se forment et se décomposent dans des conditions à peu près identiques.

Les combinaisons que la glucose forme avec les acides gras et avec les corps analogues sont neutres; traitées par les alcalis elles se changent en sels neutres avec production d'un corps identique pour toutes : le glucose. Ce corps même, uni directement à l'acide, peut régéner le composé primitif; quand la glucose s'unit à un

acide, de l'eau s'élimine et les propriétés de l'acide deviennent latentes; quand il s'en sépare, de l'eau se fixe sur les éléments de la combinaison et les propriétés de l'acide reparaissent. On observe ces mêmes phénomènes de décomposition dans les circonstances les plus variées, souvent sous les influences les plus légères, ce qui confirme la préexistence du glocose dans ces composés.

Ces faits établissent un rapprochement étroit entre les composés glucosiques, les corps gras neutres et les éthers; formation directe de corps neutres par l'union d'un acide avec l'alcool, la glycérine ou la glucose, avec séparation des éléments de l'eau; régénération de l'acide et de l'alcool, de la glycérine ou du glucose, sous l'influence des alcalis, de l'eau et des acides, avec fixation des éléments de l'eau; enfin, décomposition des corps gras neutres ou des composés glucosiques par l'alcool, avec formation d'un éther, et mise en liberté du corps sucré. Tels sont les phénomènes qui établissent, tant par l'analyse que par la synthèse, une extrême analogie de constitution entre les éthers, les corps gras neutres et les composés glucosiques.

Le rôle de la glucose dans les glucosides est donc parfaitement déterminé.

Il joue, dans ces composés un rôle complétement analogue à celui des alcools dans les éthers proprement dits, et s'il s'en différencie, c'est seulement par son atomicité. Les alcools, en effet, sont mono-atomiques, tandis que la glucose est susceptible de s'unir à six atomes d'acides, comme l'a prouvé M. Berthellot par la synthèse de l'acide glucosohexacitrique. On peut donc le considérer comme un alcool hexatomique susceptible de s'unir aux acides, aux autres alcools, aux aldéhides, pour former des glucosides, véritables éthers dont la constitution est parfaitement analogue à celle des éthers dérivant des alcools proprement dits.

Cette qualité d'alcool hexatomique que possède le glucose, fait prévoir le grand nombre de composés dont il est la base. Aussi semble-t-il bon, avant d'entrer dans l'étude particulière de cha-

cun de ces composés, de les ranger dans les cadres d'une classification qui rende leur étude plus méthodique et plus claire. Pour arriver à ce but, nous les diviserons en cinq classes, en nous appuyant sur leur propriété générale et essentielle, sur leur faculté de se dédoubler :

1° Dans la première classe viennent se ranger ceux qui produisent par leur dédoublement de la glucose et un acide : le tannin, l'acide amygdalique, par exemple.

2° A la seconde classe appartiennent ceux qui se dédoublent en glucose et en un autre alcool : le sucre de canne, par exemple.

3° A la troisième, ceux qui fournissent par leur dédoublement de la glucose un alcool et un acide.

4° Dans la quatrième, ceux qui se dédoublent en glucose et une aldéhyde.

5° Dans la cinquième, ceux qui dérivent de la glucose et de l'ammoniaque.

PREMIÈRE CLASSE.

Dans la première classe des glucosides, viennent se placer un certain nombre de principes naturels qui possèdent la propriété de se dédoubler, sous certaines influences hydratantes, de façon à donner naissance à de la glucose et à un acide particulier. On peut rapporter à cette catégorie l'acide amygdalique, les tannins, la jalappine, la convolvuline et une foule d'autres corps de constitution analogue, que l'exiguïté du cadre que nous nous sommes tracé ne nous permet pas de traiter en particulier.

Jusqu'ici on n'a cherché à réaliser la synthèse de presque aucun de ces principes. Le seul composé artificiel *du genre* qui semble se retrouver dans la nature, est l'acide glucosotartrique, qui, d'après quelques essais, paraît se rencontrer dans le raisin vers l'époque de sa maturité.

ACIDE AMYGDALIQUE.

En tête de cette classe, on peut citer un composé artificiel, l'acide amygdalique. Cet acide prend naissance, par suite d'un premier dédoublement de l'amygdaline sous l'influence des alcalis. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + H^2O^2 = C^{40}H^{26}O^{24} + AzH^3$$

Ce même dédoublement se produit lorsqu'on prépare l'acide amygdalique. Voici quel est le procédé employé pour arriver à ce résultat :

L'amygdaline se dissout à froid dans l'eau de baryte sans se décomposer, mais quand on fait bouillir le mélange, il se dégage de l'ammoniaque sans que la solution brunisse. Après avoir maintenu l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se développe plus d'ammoniaque, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite l'excédant de baryte. On extrait l'acide amygdalique de son sel de baryte, en précipitant celui-ci par l'acide sulfurique étendu.

D'après son origine, il est probable que cet acide est un dérivé de l'acide benzylaloformique, c'est-à-dire un acide glucosobenzylaloformique, susceptible de se dédoubler suivant l'équation suivante :

$$C^{40}H^{26}O^{24} + 3\,H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{16}H^8O^6$$

L'acide amygdalique se présente sous l'apparence d'une liqueur légèrement acide, qui se sèche au bain marie en une masse gommeuse. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps dans un endroit chaud, on y remarque des indices de cristallisation.

Sa solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation.

Cet acide attire promptement l'humidité de l'air en se liquéfiant;

il est insoluble dans l'alcool absolu, froid ou bouillant; il est insoluble dans l'éther.

Il réduit à chaud les sels d'argent. Bouilli avec un mélange de péroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'acide amygdalique et les amygdalates développent de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'aldéhyde benzoïque. L'acide amygdalique peut se combiner avec les bases.

Avec la baryte il forme une combinaison représentée par la formule $C^{40} H^{25} Ba O^{24} + Aq.$ (?) On obtient ce sel, en évaporant sa solution aqueuse, sous la forme d'un résidu gommeux; ce produit perd de l'eau vers 170° en prenant l'aspect de la porcelaine. Il supporte sans altération une chaleur de 180 à 190°

Le sel de zinc s'obtient aussi sous forme gommeuse.

Le sel de plomb est un précipité blanc, un peu soluble dans l'eau, que l'on obtient par le mélange d'une solution d'amygdalate de baryte avec une solution d'acétate de plomb ammoniacale.

ACIDES TANNIQUES.

Sous le nom de tannins on désignait autrefois toutes les substances astringentes ayant la propriété de se combiner avec la peau animale ou de précipiter la gélatine; de se colorer en bleu ou en noir par les sels ferriques, et de donner des composés peu solubles avec plusieurs alcalis végétaux; mais on confondait ainsi des corps entièrement différents sous le rapport de la composition et des caractères chimiques. Ce n'est que depuis quelques années qu'on est parvenu à distinguer parmi les tannins plusieurs principes particuliers, tels que l'acide gallotannique ou tannin de noix de galle, l'acide cafétannique ou tannin du café, l'acide cachoutannique ou tannin du cachou, l'acide morintannique ou tannin du bois jaune, l'acide quercitannique ou tannin du chêne rouvre, l'acide quinotannique ou tannin des quinquinas. L'écorce et les

feuilles de la plupart de nos arbres, comme les chênes, les pins, les sapins, les poiriers, les pruniers, contiennent des matières tannantes en quantité variable. On en trouve même dans les fruits; tout le monde sait que les pommes et les poires noircissent légèment dans la partie fraîchement entamée par le couteau. Plusieurs végétaux non cultivés contiennent une si grande quantité de tannin qu'on peut les employer avec avantage dans la teinture et dans la tannerie ; tels sont ; l'arbousier (arbustus uva ursi) qui est très-riche; plusieurs espèce d'épilobium ; la tormentille (tormentilla erecta L.); la salicaire (lythrum salicaria, L.) ; etc, etc.

La composition et les métamorphoses ne sont guère connues que pour le tannin de la noix de galle. Ce tannin soumis à l'action des acides dilués, se dédouble en acide gallique $C^{14}H^{6}O^{10}$ et en glucose.

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8\,HO = 3\,C^{14}H^{6}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Strecker à qui l'on doit la découverte de ce dernier fait est aussi parvenu a dédoubler le tannin du morus tinctoria ou acide morintannique en glucose et en acide morique comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^{60}H^{28}O^{34} + 8\,HO = 3\,C^{16}H^{8}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Ces tannins sont donc de véritables glucosides et leur mode de dédoublement les range dans la première classe.

Quant aux autres tannins, beaucoup de travaux ont été faits en vue de prouver l'analogie de leur composition et de leurs métamorphoses avec celles du tannin de la noix de galle. On s'est surtout appuyé sur ce fait que l'acide oxyphénique $C^{16}H^{6}O^{6}$ qu'on obtient par la distillation du tannin du café et de quelques autres tannins diffère très-peu de l'acide pyrogallique $C^{16}H^{6}O^{10}$ qu'on obtient, dans les mêmes circonstances, de l'acide gallotannique ; on a encore invoqué leur complication moléculaire qui les rap-

proche beaucoup des glucosides. Quoi qu'il en soit, leur dédoublement n'a pas encore été obtenu, et quelles que soient les préventions que l'on ait à cet égard, ce serait certainement anticiper sur l'avenir que de classer dès à présent ces composés parmi les glucosides. Aussi, tout en réservant notre opinion sur ce sujet, nous nous occuperons seulement de tracer l'histoire particulière de l'acide gallotannique et de l'acide morintannique.

ADIDE GALLOTANNIQUE.

L'acide gallotannique ou tannin de la noix de galle est contenu en quantité très-notable dans les noix de galle, espèce d'excroissance qui se forme sur les bourgeons à peine formés des jeunes rameaux du chêne des teinturiers du Levant (quercus infectoria, Oliv.) à la suite de la piqûre d'un insecte le cynips gallæ tinctoriæ; c'est l'infusion aqueuse ou l'extrait alcoolique de ces noix de galle qui sert de réactif dans les laboratoires.

Le tannin du sumac paraît être le même corps (Stenhouse); mais le tannin de l'écorce de chêne rouvre est différent.

On retire l'acide gallotannique de la noix de galle, et pour arriver à ce but on peut se servir avec avantage du procédé suivant.

On introduit la noix de galle concassée en poudre grossière dans une allonge dont on a imparfaitement bouché l'extrémité avec une mèche de coton, on place ensuite cette allonge sur une carafe, on tasse légèrement la noix de galle qui doit à peine remplir la moitié de l'allonge et on verse par-dessus de l'éther sulfurique du commerce qui contient toujours 10 pour 100 d'eau. On abandonne ensuite l'opération à elle-même. Le lendemain on trouve dans la carafe deux, quelquefois trois couches. La couche inférieure est une solution aqueuse et très-concentrée de tannin; elle contient aussi une petite quantité d'éther. La couche supérieure est éthérée; elle ne renferme qu'une petite quantité de tannin. Celui-ci, en effet, bien plus soluble dans l'eau que dans l'éther, a enlevé l'eau

à ce dernier, et cette solution aqueuse s'est séparée de la masse de l'éther. Quant à la couche intermédiaire qu'on observe quelquefois, elle est formée, d'après M. Strecker, par de l'eau saturée d'éther et tenant en dissolution une petite quantité de tannin. On sépare, à l'aide d'un entonnoir, la couche inférieure qui est ordinairement colorée en brun-jaunâtre ; après l'avoir lavée à plusieurs reprises avec de l'éther, on l'introduit dans des assiettes que l'on porte à l'étuve. Il se dégage alors d'abondantes vapeurs d'éther et finalement des vapeurs d'eau. Ces vapeurs soulèvent la masse visqueuse, qui augmente considérablement de volume en se desséchant, et qui finit par rester sous forme d'une matière légère, boursouflée, offrant une teinte jaunâtre.

A l'état de pureté, l'acide gallotannique se présente sous la forme d'une matière incolore, amorphe, brillante, sans odeur et d'une saveur fort astringente, non amère. Ordinairement il est jaunâtre; cette teinte est due à l'action de l'air, et en partie aussi à celle de la lumière. Il est fort soluble dans l'eau; sa solution rougit le tournesol. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther anhydre ; sa solution éthérée constitue un liquide sirupeux qui ne se mélange pas avec une plus grande quantité d'éther, mais on peut par une nouvelle addition d'acide gallotannique, transformer aussi celle-ci en un sirop contenant 46 à 56 p. 100 d'acide gallotannique (Mohr). Il est entièrement insoluble dans les huiles grasses et les huiles essentielles.

A l'abri de l'air, la solution aqueuse de l'acide gallotannique se conserve sans altération; on peut en séparer de nouveau l'acide gallotannique par l'addition de différents sels, tels que l'acétate de potasse, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, etc.

Si l'on chauffe l'acide gallotannique à la température de l'huile bouillante, il se forme de l'eau, de l'acide carbonique, et un abondant résidu brun-noir composé d'acide gallulmique Si l'on ne chauffe l'acide gallotannique que vers 210 à 215°, on obtient de l'acide carbonique, de l'acide pyrogallique et un résidu brun, c'est-

à-dire les mêmes produits que donne aussi l'acide gallique, avec cette différence que l'on ne peut éviter, avec l'acide gallotannique la production d'une quantité notable d'acide gallulmique (Pelouze).

La solution de l'acide gallotannique précipite les sels ferriques en noir violacé, et l'émétique en blanc gélatineux. Elle donne aussi avec la solution d'un grand nombre d'alcalis végétaux (quinine, cinchonine, brucine, strychnine, etc.), des précipités blancs peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'acide acétique. Elle précipite aussi les solutions d'albumine et d'amidon.

Versée dans une solution de gélatine maintenue en excès, la solution de l'acide gallotannique produit un précipité blanc, soluble surtout à chaud, dans la liqueur surnageante. Si l'acide gallotannique domine, le précipité, au lieu de se dissoudre par la chaleur, se rassemble sous la forme d'une membrane grisâtre fort élastique; cependant il n'est alors pas tout à fait insoluble, car la solution surnageante colore les sels ferriques.

Lorsqu'on laisse l'acide gallotannique, pendant quelques heures, en contact avec un morceau de peau dépilée par la chaux et telle qu'on l'introduit dans la fosse avec le tan, l'acide gallotannique est absorbé en totalité, et l'eau qui le tenait en dissolution ne produit plus la plus légère coloration avec les sels ferriques. Si l'acide gallotannique est mêlé avec l'acide gallique, n'en contînt-il que 4 à 5 millième de son poids, la liqueur colore très-sensiblement en bleu les sels ferriques. C'est le meilleur moyen de s'assurer de la présence de l'acide gallique dans le tannin de la noix de galle.

Suivant Berzélius, l'acide gallotannique se combine avec des acides plus énergiques en produisant des combinaisons dans l'eau pure. Les combinaisons qu'il forme avec les acides minéraux sont insolubles dans un excès de ces derniers; aussi la solution aqueuse et concentrée de l'acide gallotannique est abondamment précipitée en blanc par les acides sulfurique, chlorhydrique phosphorique, arsénique et borique; suivant M. Stenhouse, l'acide chlorhydrique la précipite d'une manière plus complète que l'acide

sulfurique. Les acides sélénieux, sulfureux, acétique, citrique, malique, succinique, oxalique et tartrique ne donnent pas de précipité.

D'après les expériences récentes de M. Strecker, les combinaisons admises par Berzélius, entre l'acide gallotannique et les autres acides n'existent pas, et les précipités en question consistent simplement en tannin plus ou moins imbibé des autres acides, et tiennent à ce que le tannin est moins soluble dans les liqueurs acides que dans l'eau pure.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide gallotannique en se colorant en jaune brunâtre; si l'on chauffe la solution, elle devient pourpre et finalement noire, en dégageant de l'acide sulfureux. Lorsqu'on fait bouillir l'acide gallotannique avec de l'acide sulfurique étendu, il se convertit en acide gallique et en glucose (Strecker) :

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8\,HO = 3\,C^{14}H^{6}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Cette équation se trouve confirmée par les proportions d'acide gallique et de glucose qui se produisent par la décomposition. M. Vetherill a obtenu comme maximum 87 p. 100 d'acide gallique, et M. Strecker jusqu'à 22 p. 100 de glucose.

Si l'on emploie de l'acide sulfurique moins étendu, il se produit une matière ulmique couleur de suie (acide mélangallique de Stenhouse) soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque; la solution ammoniacale de ce produit ulmique donne avec les sels métalliques des précipités bruns ou couleur olive.

L'acide nitrique transforme promptement l'acide gallotannique en acide oxalique avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le chlore colore la solution de l'acide gallotannique en rouge, puis en jaune, ensuite il la décolore et la décompose entièrement.

Une solution de potasse concentrée et bouillante transforme l'acide gallotannique en acide gallique, et, si l'air est en contact

avec le mélange, l'acide gallique ainsi produit se transforme en partie en une substance ulmique (acide tanno-mélanique). Il ne se produit pas d'acide gallique si l'on sature d'acide gallotannique, à froid une solution de potasse moyennement étendue; la liqueur absorbe alors promptement l'oxygène et prend peu à peu une teinte rouge foncée, telle qu'elle paraît presque opaque. Une partie du tannin est alors également convertie en un produit d'oxydation (acide tannoxylique). Une solution aqueuse d'acide gallotannique, incomplétement neutralisée par l'ammoniaque, est d'un rouge jaunâtre, et prend peu à peu à l'air une teinte verdâtre; dans le cas d'un excès d'ammoniaque, la liqueur prend immédiatement une teinte rouge foncée.

Lorsqu'on traite l'acide gallotannique par un mélange d'ammoniaque caustique et de sulfite d'ammoniaque, on obtient un acide particulier $C^{14}H^{7}AzO^{8}$, nommé acide gallamique.

ACIDE MORINTANNIQUE.

L'acide morintannique constitue, avec l'acide morique, la principale matière colorante du bois jaune des teinturiers (morus tinctoria). Les dépôts observés par M. Chevreul dans les bûches de bois jaune, sont formés en grande partie par cet acide.

Sa composition est représentée par la formule $C^{60}H^{28}O^{34}$.

L'acide sulfurique étendu réagit sur l'acide morintannique, en le transformant en acide morique et en glucose.

$$C^{60}H^{28}O^{34} + 8\,HO = 3\,C^{16}H^{8}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

(M. Strecker).

En traitant les dépôts, qui se trouvent dans les bûches du bois jaune par l'eau bouillante et en laissant refroidir la liqueur, on obtient l'acide morintannique; les cristaux sont repris par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pour en séparer une

matière résinoïde; lorsque la liqueur ne se trouble plus, on la filtre; par le repos, elle laisse déposer l'acide morintannique pur.

Cet acide présente l'aspect d'une poudre cristalline de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il fond à 200° et se décompose vers 270° en dégageant de l'acide carbonique, de l'acide phénique et de la pyrocatéchine. Le chlore humide l'attaque vivement et le convertit en une substance résinoïde de couleur jaune. L'acide azotique le transforme en acide oxypicrique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid en prenant une teinte jaune: la liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, dépose une matière cristalline de couleur rouge, qui a reçu le nom d'acide rufimorique. La même transformation s'opère avec l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

L'acide morintannique, chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de péroxyde de manganèse, dégage de l'acide carbonique et de l'acide formique.

La dissolution d'acide morintannique précipite le sulfate de peroxyde de fer en noir, l'émétique en brun, les sels de cuivre en brun jaunâtre, le sulfate d'alumine en jaune, en présence d'un carbonate alcalin, et l'acétate de plomb en jaune. Elle trouble les dissolutions de gélatine et les sels de quinine.

Les morintannates sont peu connus; ils se colorent en noir au contact de l'air.

CONVOLVULINE.

On retire de la racine de jalap (convolvulus schiedanus) une matière résinoïde, à laquelle elle doit toute son action purgative. Cette matière résinoïde a été étudiée successivement par un grand nombre de chimistes, et notamment par Cadet de Gassicourt, Trommsdorff, Gœbel, Buchner et Heberger, Kayser et Sandrock; elle peut être isolée en traitant les rhizomes par l'alcool et en évaporant la dissolution alcoolique. Cadet de Gassicourt avait déjà

remarqué que cette substance, traitée par l'éther, abandonne à ce dissolvant une partie soluble, tandis qu'il reste un résidu insoluble. Ce résidu insoluble constitue une substance spéciale, la convolvuline.

La convolvuline, séchée à 100°, est friable et possède l'aspect de la gomme du Sénégal. Elle se ramollit à 140° et fond à 150° en un liquide jaune et transparent. Elle n'a ni odeur ni saveur; elle est peu soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, qui possède une faible réaction acide, est précipitée en flocons blancs par l'eau et par l'éther.

La convolvuline a pour formule $C^{62} H^{50} O^{32}$.

Lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique étendu et bouillant, elle se dédouble en glucose et en acide convolvulinolique.

$$C^{62}H^{50}O^{32} + 10\ HO = 3\ (C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{26}H^{24}O^{6}$$

Ce dédoublement s'opère non-seulement par l'action des acides, mais aussi par l'action de l'émulsine.

L'acide sulfurique concentré dissout la convolvuline en la colorant en rouge. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il se précipite une substance oléagineuse, le convulinol, et il reste du glucose en dissolution.

$$C^{62}H^{50}O^{32} + 5\ H^{2}O^{2} = C^{26}H^{24}O^{6} + 3\ C^{12}H^{12}O^{12}$$

Le convulinol se concrète en une substance solide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse étendue et chaude, le laisse déposer en cristaux minces et flexibles.

Pour préparer la convolvuline, on traite à plusieurs reprises, par l'alcool à 90° bouillant, la racine de jalap, préalablement épuisée par l'eau bouillante. Les liqueurs alcooliques sont réunies et mélangées avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce qu'elles se troublent, puis elles sont décolorées par du charbon animal à la température de l'ébullition. La solution filtrée, soumise à la distillation, laisse après l'évaporation un résidu jaune et friable.

On reprendce produit par l'éther. On dissout dans l'alcool absolu le résidu insoluble,et on précipite la convolvuline par l'éther. Pour l'avoir pure, on répète ce dernier traitement.

JALAPPINE.

La jalappine est un principe résinoïde que l'on extrait du convolvulus orisabensis. Elle se présente sous l'apparence d'une matière résineuse, jaunâtre, inodore, et sans saveur. Elle fond à 150° en un liquide jaunâtre et transparent. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine et l'essence de térébenthine.

On l'extrait du convolvulus orisabensis par le même procédé qui fournit la convolvuline. On l'obtient ainsi en masse brune, cassante et friable. On peut la purifier en la dissolvant dans l'alcool, en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la dissolution se trouble et en faisant bouillir avec du charbon animal. On ajoute de l'eau et de l'acétate de plomb à la dissolution filtrée, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Ce précipité, brun-verdâtre et emplastique, est peu considérable. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré; on la chauffe avec le sulfure de plomb qui s'est formé et l'on filtre de nouveau. La solution jaunâtre est soumise à la distillation, tant qu'il passe de l'alcool. La masse résinoïde précipitée est malaxée avec de l'eau chaude et dissoute dans l'éther pur. L'évaporation de la dissolution éthérée fournit de la jalappine presque incolore, inodore et insipide.

Le composition de la jalappine doit être représentée par la formule $C^{68}H^{56}O^{32}$. Sous l'influence des acides, elle se dédouble en glucose et en acide jalappinolique.

$$C^{68}H^{56}O^{32} + 10\,HO = 3\,(C^{12}H^{12}O^{18}) + C^{32}H^{30}O^{6}$$

Lorsqu'on la traite par les alcalis elle se transforme en acide

jalappique $C^{68}H^{59}O^{35}$, et celui-ci sous l'influence des acides minéraux se dédouble en glucose et en jalappinol.

$$C^{68}H^{59}O^{35} + 8\,HO = C^{32}H^{31}O^{7} + 3\,C^{12}H^{12}O^{12}$$

Sous l'influence des alcalis le jalappinol perd de l'eau, et se convertit en acide jalappinolique $C^{32}H^{30}O^{6}$. Enfin, l'acide nitrique transforme celui-ci en acide ipomique et en acide oxalique.

DEUXIÈME CLASSE.

Dans l'étude des glucosides de la première classe, l'analyse conduit à considérer ces corps comme résultant de la combinaison de la glucose avec les acides, et on part de là pour les assimiler aux éthers composés : mais on peut concevoir qu'en sa qualité d'alcool, la glucose s'unisse, non pas seulement aux acides, mais aussi aux autres alcools, pour former des corps analogues aux éthers mixtes, qui sont des combinaisons de deux alcools monoatomiques. C'est cette dernière propriété de la glucose que M. Berthelot a démontrée par la synthèse de l'éthylglucose ; d'un autre côté, l'analyse a montré que certains principes immédiats se rapprochent beaucoup, par leur constitution, de l'éthylglucose, puisqu'ils peuvent, dans certaines conditions, se dédoubler en glucose et en un précipité neutre jouant le rôle d'alcool. Considérant cette analogie de constitution, on a été amené à regarder ces corps comme des éthers mixtes de la glucose, et on en a fait la seconde classe des glucosides.

Parmi les corps qui viennent se ranger dans cette seconde classe des glucosides, il en est trois : le sucre ordinaire, la mélitase et l'amidon, dont l'étude est certainement des plus intéressantes, surtout au point de vue de leur dédoublement, et de la place

que leur assigne leur constitution. C'est surtout à ce point de vue que nous les étudierons, le reste de leur histoire trouvant bien plus naturellement sa place à côté des autres sucres.

SUCRE ORDINAIRE OU SACCHAROSE.

Le sucre ordinaire est très-répandu dans le règne végétal, mais on le retire surtout de la canne à sucre, de la betterave, du sorgho et de l'érable.

Le sucre cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont durs et répandent des lueurs lorsqu'on les casse dans l'obscurité. Leur densité est égale à 1,606. Ils sont inaltérables à l'air.

Le sucre possède une saveur franche, que tout le monde connaît et que l'on qualifie de sucrée.

Ils se dissout dans l'eau, mais il est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Sa solution aqueuse dévie le plan de polarisation à droite, et le pouvoir rotatoire ne diminue point lorsqu'on conserve la solution ou même qu'on la fait bouillir.

On représente généralement la composition du sucre de canne par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Mais les quelques considérations que nous allons exposer nous amènent à le considérer comme un véritable glucoside et même à lui donner une formule double $C^{24}H^{22}O^{22}$.

C'est qu'en effet, si l'on traite le sucre de canne par les acides ou si l'on fait agir sur lui les ferments, il se transforme en sucre interverti qui n'est pas, comme on l'a cru longtemps, un principe unique, mais bien, comme l'a démontré M. Dubrunfaut, un mélange ou une combinaison, à équivalents égaux, de glucose ordinaire dextrogyre cristallisable et de levulose lévogyre et incristallisable.

Ce fait est bien établi par les expériences de M. Dubrufaut, que nous résumons :

1° Si l'on prend 10 gr. de sucre interverti, qu'on les mette dans 100 gr. d'eau, et qu'on traite le tout par 6 grammes de chaux hydratée, le mélange d'abord liquide ne tardera pas à s'épaissir et à se prendre en masse. Si l'on soumet le tout à la presse, l'eau mère renfermera la glucose à l'état de sel calcaire soluble, et la portion insoluble sera fournie par la combinaison calcaire de la lévulose.

2° Si l'on abandonne pendant longtemps du sucre interverti, on le trouvera séparé en deux couches, l'une liquide surnageante, et l'autre solide cristallisée. Si on les examine séparément, on constatera que la couche liquide est de la lévulose lévogyre, la couche cristallisée du glucose dextrogyre, si l'on refond le tout sans en en séparer les éléments, et si l'on détermine le pouvoir rotatoire, ce pouvoir demeure égal à celui du sirop primitif.

On peut encore séparer la lévulose ou sucre liquide de la glucose, en arrêtant la fermentation soit alcoolique, soit lactique, avant la destruction complète de la substance fermentescible; ce procédé est fondé sur cette propriété de la lévulose de fermenter la dernière.

L'ensemble de ces observations concourt à prouver que le sucre interverti renferme deux principes sucrés différents, tous deux attaquables par les alcalis, et réduisant le tartrate cupropotassique. On est donc conduit à admettre que les deux principes que l'on obtient ainsi, modifiés et rendus libres par les acides, préexistent dans le sucre de canne à l'état de combinaison ; et que le sucre de canne, lui-même, est un composé de même ordre que les éthers mixtes qui résultent de la combinaison de deux alcools. Nous doublerons donc sa formule, qui sera alors exprimée par les rapports $C^{24}H^{22}O^{22}$, et nous exprimerons le dédoublement de ce glucoside, sous l'influence des acides ou des ferments, par l'équation suivante :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = \underset{\text{Lévulose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

MÉLITOSE.

La mélitose est un principe particulier contenu dans la manne d'Australie, exsudation produite par diverses espèces d'eucalyptus qui existent à Van Diemen.

La mélitose se présente sous la forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité; on ne les distingue bien qu'au microscope. Le goût de cette substance est légèrement sucré. Elle possède toutes les réactions du sucre de canne, à ce point qu'il serait difficile de distinguer, par les seules actions chimiques, la mélitose du sucre de canne en dissolution.

Toutefois la fermentation de la mélitose présente une circonstance essentielle et caractéristique :

100 parties en poids de mélitose cristallisée $C^{12}H^{14}O^{14}$, fournissent par fermentation 22 parties d'acide carbonique.

Or, 100 parties de glucose ordinaire cristallisée $C^{12}H^{14}O^{14}$ substance isomérique fournissent par fermentation près de 44 parties d'acide carbonique.

On voit que la mélitose produit seulement la moitié de l'acide carbonique auquel donne naissance un poids égal de glucose.

La matière sucrée incristallisable obtenue en modifiant la mélitose par l'acide sulfurique, étant soumise à la fermentation, se comporte exactement comme la mélitose, et produit seulement la moitié de l'acide carbonique auquel donnerait naissance un même poids de glucose.

Tous ces faits s'expliquent par la circonstance suivante :

Les dissolutions de mélitose, après avoir éprouvé la fermentation, renferment un nouveau principe, l'eucalyne, dont la proportion est égale à la moitié du poids de la mélitose employée. L'eucalyne n'est point fermentiscible; sa formation dans les conditions qui précèdent peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mélitose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = 2\,C^2O^4 + 2\,C^4H^6O^2 + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Si l'on remarque que la mélitose, après avoir été modifiée par les acides, fournit, comme avant cette modification, la moitié de son poids d'eucalyne, on est conduit à admettre que la mélitose modifiée est un mélange ou une combinaison à poids égaux d'eucaline et d'une glucose fermentescible. Ceci admis, il est facile de calculer le pouvoir rotatoire de cette dernière glucose, puisque l'on connaît ceux de la mélitose modifiée et de l'eucalyne. On le trouve sensiblement égal au pouvoir de la glucose ordinaire.

Ainsi la mélitose se dédoublerait sous l'influence des acides en deux principes isomères, conformément à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mélitose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Eucalyne.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Si l'on attribue à cette relation analytique une signification synthétique, la mélitose pourra être regardée comme formée par l'union à équivalents égaux des deux sucres isomères, l'eucalyne et la glucose, et nous pourrons la considérer comme un véritable éther mixte de la glucose, c'est-à-dire comme un glucoside de la seconde classe.

AMIDON.

L'amidon, lui aussi, comme la saccharose et la mélitose, doit être considéré comme un glucoside, et cela résulte très-clairement des expériences de M. Musculus, que nous résumons.

Si l'on fait digérer de l'amidon avec une solution de diastase, et si l'on dose de temps en temps la glucose qui s'est formée, on remarque que la quantité augmente jusqu'à ce que tout l'amidon ait disparu (ce que l'on reconnaît facilement par la teinture d'iode.) A partir de ce moment, il ne se produit plus de sucre, quelque temps qu'on chauffe, et quoiqu'il y ait encore de la diastase dans la liqueur. Si l'on fait alors l'analyse de cette liqueur, on constate que l'amidon a été transformé, non-seulement en glucose, mais

aussi en dextrine, et si l'on dose les quantités de ces deux corps, on trouve, que pour une partie de glucose, il y a deux parties de dextrine.

Si, au lieu d'arrêter l'opération au moment où la saccharification cesse, on la continue, on remarque que, quelque temps que l'on chauffe, il ne se produit plus de sucre, malgré qu'il y ait encore de la dextrine non transformée dans la liqueur. Mais, si l'on remet une nouvelle quantité d'amidon, la saccharification recommence, pour s'arrêter de nouveau quand il n'y a plus d'amidon, et ainsi de suite, jusqu'à épuisement du pouvoir de la diastase, ce qui arrive d'après MM. Persoz et Payen quand une partie de diastase a dissous 2,000 d'amidon.

Comment expliquer ce phénomène dans l'hypothèse que l'amidon se transforme d'abord en dextrine puis en glucose? Il faudrait admettre que la diastase a plus de pouvoir sur une partie d'amidon que sur l'autre, ce qui ne me paraît pas possible.

En opérant avec de l'acide sulfurique étendu, la même chose a lieu avec cette différence que la saccharification continue, même quand il n'y a plus d'amidon, mais avec une extrême lenteur.

Comme j'ai toujours trouvé, après chaque addition d'amidon, et en arrêtant l'opération au moment où la liqueur ne bleuit plus avec la teinture d'iode, qu'une partie seulement de cet amidon avait été saccharifiée et constamment la même, j'en ai conclu qu'il y avait un dédoublement et non changement isomérique, puis hydratation.

Du reste, si l'on admet que l'amidon se transforme en glucose, en passant préalablement par l'état de dextrine, sous l'influence de la diastase ou des acides étendus n'agissant que par leur présence, on arrive à cette conclusion : qu'un corps, rien que parce qu'il se trouve en présence d'un autre corps, subit toute une série de métamorphoses. Nous voyons bien un assez grand nombre de réactions chimiques, des décompositions ou des combinaisons

s'effectuer sous l'influence de la force catalytique, mais nulle part cette influence mystérieuse ne détermine à la fois une désagrégation, une dissolution, un changement isomérique et une hydradation. Il n'est donc pas étonnant que les chimistes aient cherché une autre explication.

Nous voyons, en effet, bien avant les travaux de M. Musculus, M. Lutz, dans une thèse très-remarquée sur le rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques, comparer la transformation de l'amidon en glucose à une saponification. Ce savant chimiste a supposé, en s'appuyant sur l'existence et les propriétés de l'acide sulfoglucique, la formation d'un éther composé de l'alcool glucosique qui, ne pouvant exister en présence de l'eau à une température élevée, éprouve immédiatement après sa formation une décomposition en vertu de laquelle il se produit de l'acide sulfurique hydraté et de la glucose.

$$S^2O^6C^{12}H^{10}O^{10} + 4\,HO = S^2O^6 + 2\,HO + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Mais ce qui me semble manquer a cette ingénieuse hypothèse c'est de rendre compte des phénomènes signalés par M. Mussulus.

On peut donc, en résumant, dire que l'amidon, sous l'influence de l'acide sulfurique, se dédouble en glucose et dextrine avec fixation d'eau, de la même façon que les autres glucosides qui se dédoublent en glucose et un corps neutre jouant le rôle d'alcool.

Ce n'est pas la seule conséquence que l'on peut déduire des expériences de M. Musculus, et nous allons essayer de montrer tout le parti que l'on peut en tirer pour établir la formule de l'amidon et déterminer le rôle que l'on doit attribuer à la dextrine dans sa constitution.

L'analyse de l'amidon nous conduit, en effet, à exprimer sa formule par les rapports $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais l'analyse ne pouvait fixer le degré de complication moléculaire; nous ignorons si

$C^{12}H^{10}O^{10}$ représente la vraie formule de l'amidon, ou si cette formule est un multiple de la précédente. La forme organisée que présente l'amidon et qui ne se rencontre guère qu'avec des composés fort compliqués, doit nous faire pencher pour une formule multiple de $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais quel sera le multiple? C'est ce que nous ignorons.

D'un autre côté, si nous considérons les divers alcools condensés dérivés de la glucose, nous leur trouvons les formules suivantes :

$C^{24}H^{22}O^{22}$ dont le premier anhydride $= C^{24}H^{20}O^{20}$.
Alcool diglucosique.

$C^{36}H^{32}O^{32}$ dont le premier anhydride $= C^{36}H^{30}O^{30}$.
Alcool triglucosique.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ces formules pour constater que les deux anhydrides $C^{24}H^{20}O^{20}$ et $C^{36}H^{30}O^{30}$ sont des multiples des rapports $C^{12}H^{10}O^{10}$ adoptés pour l'amidon. L'amidon pourrait donc être ou l'anhydride de l'alcool diglucosique ou l'anhydride de l'alcool triglucosique, ou l'alcool triglucosique lui même parce qu'avec un tel degré de complication moléculaire l'analyse ne saurait décider entre deux formules aussi rapprochées que $C^{36}H^{32}O^{32}$ et $C^{36}H^{30}O^{30}$.

Si l'amidon est l'anhydride diglucosique, il doit, sous des influences deshydratantes, se résoudre d'un seul coup en deux molécules de glucose ; mais, si l'amidon est l'anhydride ou l'alcool triglucosique lui-même, il devra être possible, en ménageant convenablement les réactions de le dédoubler premièrement en glucose, et en alcool diglucosique, et de dédoubler ensuite par une action plus énergique l'alcool diglucosique lui-même en deux molécules de glucose.

Or, il résulte des expériences de M. Musculus que c'est ce dernier cas qui se présente.

Nous représenterons donc la formule de l'amidon par les rap-

ports $C^{36}H^{32}O^{32}$ ou $C^{36}H^{30}O^{30}$, et nous considérerons l'amidon comme résultant de la combinaison de deux alcools, la glucose et la dextrine (alcool diglucosique), ce qui nous autorise à le regarder comme un glucoside de la seconde classe.

SALICINE.

La salicine, qui a été découverte par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, se rencontre toute formée dans l'écorce de différentes espèces de saules, de peupliers et de trembles. On la trouve surtout, suivant M. Braconnot, dans l'écorce du salix helix, du salix fissa, du salix amygdalina, du populus tremula et du populus græca.

Suivant M. Vœlher, on trouve de la salicine dans le castoreum. (On sait que les castors se nourrissent principalement d'écorce de saule.)

M. Buchner en a trouvé dans les bourgeons floraux de la reine-des-prés; c'est cette substance qui se transforme, pendant la floraison, en acide salicyleux ou essence de reine-des-prés, par l'effet d'une oxydation au contact de l'air.

Pour préparer la salicine, on peut se servir du procédé suivant, indiqué par Peschier. On épuise l'écorce de saule par de l'eau bouillante, et on ajoute à cette liqueur une solution de sous-acétate de plomb, tant qu'il se produit un précipité. Après avoir séparé celui-ci à l'aide d'un filtre, on fait bouillir la liqueur filtrée avec une quantité suffisante de carbonate de chaux. Ce sel décompose l'excès de sous-acétate de plomb, sature l'acide acétique, et décolore entièrement la liqueur. On décante celle-ci, et on l'évapore à consistance d'extrait; on soumet le produit, encore chaud, à l'action de la presse entre des papiers buvards, et après l'y avoir laissé quelques heures, on le traite par l'alcool à 30 degrés; on filtre le liquide alcoolique et on le concentre par voie de distillation. La salicine cristallise alors par l'évaporation du résidu.

On peut encore suivre une marche plus courte indiquée par Duflos. On épuise l'écorce de saule par l'eau bouillante, et, après avoir concentré les liqueurs, on les fait digérer avec de la litharge; on filtre et on évapore en consistance sirupeuse. La salicine se développe au bout de quelques jours; on la purifie par une nouvelle cristallisation.

La salicine est blanche, cristallisée en paillettes, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle possède une saveur amère.

Sa solution dévie à gauche le plan de polarisation. Elle n'est précipitée ni par les acétates de plomb neutre et basique, ni par l'acide tannique, mais elle donne un précipité avec le sous-acétate de plomb, à chaud, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'ammoniaque.

Elle dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang; l'eau décolore le produit; elle renferme alors en solution un acide et de la salicine non altérée. Si le mélange est échauffé, il se produit en même temps une matière résinoïde à laquelle M. Piria a donné le nom de salirétine. M. Mudler l'a appelée olivine, et enfin M. Braconnot l'a nommée rutiline.

Si on la chauffe avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, la salicine se dédouble en glucose et en saligénine :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + 2\,HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

La saligénine, qui est un des produits de ce dédoublement, est bien un alcool, puisqu'on connaît l'aldéhyde saligénique $C^{14}H^{6}O^{4}$, et l'acide qui lui correspond, l'acide saligénique $C^{14}H^{6}O^{6}$; il est vrai qu'on n'a pu encore former de combinaison entre la saligénine et les acides.

Une solution de synaptase ou d'émulsine produit aussi le dédoublement de la salicine.

Lorsqu'on traite cette substance par l'acide azotique très-faible à froid, elle se convertit en hélicine en absorbant 2 éq. d'oxygène et dégageant 2 éq. d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir de la salicine avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on obtient de la glucose et de la salirétine qui diffère de la saligénine par les éléments de l'eau en moins.

Si l'on porte à l'ébullition un mélange de salicine et d'acide nitrique étendu de dix fois son volume d'eau, et qu'on évapore ensuite lentement, on obtient de l'essence de reine-des-prés; mais si l'ébullition dure longtemps, la liqueur s'éclaircit et laisse déposer, par refroidissement, des aiguilles qui rougissent par les sels de fer, et qui sont de l'acide nitrosalicilique.

Enfin, l'action prolongée de l'acide nitrique finit par transformer la salicine en acide picrique. Dans ces circonstances, il se produit aussi de l'acide oxalique.

Chauffée avec du peroxyde pur de plomb, la salicine donne du formiate.

La salicine donne une quantité très-notable d'essence de reine-des-près, par une distillation pure et simple, mais alors le produit est mélangé de substances aromatiques. Distillée avec de la chaux, elle donne encore la même essence mélangée d'acide phénique.

Lorsqu'on traite la salicine par le chlore, elle donne une série de corps chlorés dérivés par substitution : chlorosalicine, bichlorosalicine et perchlorosalicine.

Quelques médecins attribuent à la salicine des propriétés fébrifuges. Suivant MM. Laveran et Millon, les urines qui suivent l'ingestion de la salicine contiennent toutes de l'hydrure de salicile et de l'acide salicilique.

ARBUTINE.

L'arbutine a été découverte dans les feuilles de busserole. (Arctostaphylos uvæ ursi. Spreng), par Kawalier. Voici le procédé indiqué par ce chimiste pour obtenir ce produit :

On précipite une solution aqueuse de feuilles de busserole par l'acétate de plomb, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans la liqueur filtrée, on enlève le sulfure de plomb qui s'est formé et on concentre jusqu'à consistance sirupeuse. L'arbutine se dépose au bout de quelque temps en aiguilles jaunâtres, qui doivent être soumises à de nouvelles cristallisations après les avoir décolorées par le charbon animal.

Cette substance présente l'aspect d'aiguilles groupées en faisceaux ; elle possède une saveur amère ; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'arbutine ne précipite ni les sels de fer au maximum, ni l'acétate, ni le sous-acétate de plomb ; elle donne, avec le sulfate de cuivre et la potasse en excès une dissolution bleu-foncé qui ne laisse pas précipiter de protoxyde de cuivre par l'ébullition.

Elle fond par la chaleur en dégageant de l'eau de cristallisation. Sa composition est représentée par la formule $C^{24}H^{16}O^{14}$. Sous l'influence de l'émulsine ou de l'acide sulfurique étendu et bouillant, elle se dédouble en hydroquinine et en glucose.

$$C^{24}H^{16}O^{14} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution aqueuse d'arbutine, il se sépare, au bout de quelque temps une substance cristallisée qui est un mélange de quinons monochloré, bichloré et trichloré.

Le brome se comporte de la même manière que le chlore à l'égard d'une solution aqueuse d'arbutine.

L'acide azotique, en réagissant sur l'arbutine, la transforme en un dérivé nitré : la binitroarbutine.

Les feuilles du busserole paraissent renfermer une substance qui détermine, comme l'émulsine, le dédoublement de l'arbutine en hydroquinine et en glucose.

Nous citerons encore quelques autres principes que leurs métamorphoses rangent dans la seconde classe des glucosides, mais dont l'étude réclame encore le contrôle, de nouvelles épreuves analytiques, indépendamment de celui des épreuves synthétiques.

Convallarine et Convallamarine. — Principes contenus dans le muguet (convallaria maïalis); le premier, par exemple, se décompose par hydratation, conformément à la formule qui suit :

$$C^{68}H^{62}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,C^{28}H^{26}O^6.$$

Phyliirine. — Principe cristallisable contenu de l'écorce du phillyrea latifolia, lequel peut se dédoubler en glucose et en phillygénine :

$$C^{54}H^{34}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{42}H^{24}O^{12}.$$

La phillygénine est un polymère de la saligénine.

Esculine. — Principe cristallisable contenu dans l'écorce du maronnier d'inde (Asculus hippocastanum); en effet, ce principe peut se dédoubler sous l'influence des acides et des ferments en glucoses et esculine :

$$C^{42}H^{24}O^{26} + 3\,H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{18}H^6O^8.$$

L'esculine paraît être un alcool polyatomique.

La digitaline. — Principe actif de la digitale; se dédouble en glucose et digitalirétine :

$$C^{56}H^{48}O^{28} + H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^6.$$

Cette métamorphose s'effectue en deux temps :

$$\begin{cases} C^{56}H^{48}O^{28} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{44}H^{38}O^{18} \\ C^{44}H^{38}O^{18} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^6. \end{cases}$$

Succession tout à fait conforme à la nature polyatomique de la glucose.

TROISIÈME CLASSE.

Dans les deux premières classes on a placé les corps qui, par leur dédoublement, fournissent de la glucose et un acide ou un alcool; dans la troisième nous placerons ceux qui, sous des influences hydratantes se résolvent en glucose, un autre alcool et un acide. Nous citerons comme exemple de corps appartenant à cette classe : la populine, la phlorizine, le quercitrin et la saponine.

POPULINE.

La populine a été découverte par M. Braconnot dans les feuilles et l'écorce du tremble (*Populus tremula*).

Pour l'extraire, on épuise l'écorce et les feuilles par l'eau bouillante, on ajoute du sous-acétate de plomb à la décoction encore chaude, tant qu'il se forme un précipité; on filtre ensuite et on évapore en consistance de sirop clair.

Par le refroidissement la populine se dépose sous forme d'un précipité cristallin. On la purifie en la dissolvant dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal.

La populine possède une saveur sucrée, semblable à celle de la réglisse. Elle exige pour sa solution environ 2000 parties d'eau froide et 70 parties d'eau bouillante; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant. Elle se dissout aisément à froid dans l'acide acétique concentré.

Sa composition peut être représentée par la formule $C^{40}H^{22}O^{16}$.

Sous l'influence des acides étendus, elle se convertit en acide benzoïque, salirétine et glucose, en fixant 4 équivalents d'eau.

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}A^{6}O^{2}.$$

Comme ces deux derniers produits, la salirétine et la glucose résultent du dédoublement de la silicine, on est autorisé à envisager la populine comme la combinaison benzoïque de la salicine. On pourrait la considérer comme de la salicine dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par son équivalent de benzoïle; sa formule serait alors $C^{26}H^{17}\,(C^{14}H^{5}O^{2})\,O^{14} + 4\,aq$.

Lorqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte ou avec un lait de chaux, elle se dédouble en effet en salicine et en acide benzoïque.

$$C^{40}H^{22}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{18}O^{14}.$$

Lorsqu'on la traite par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique, elle donne de l'hydrure de salicyle en abondance. Par l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme en acide nitrobenzoïque, acide picrique et acide oxalique.

La sinaptase n'agit pas sur la populine.

QUERCITRIN.

Le quercitrin a été découvert par M. Chevreul dans le quercitron, qui est l'écorce du chêne jaune (Quercus tinctoria, L.). On rencontre encore cette substance dans les baies jaunes et dans les bourgeons floraux du *capparis spinosa*, dans les feuilles et les fleurs du marron d'Inde.

Suivant M. Hlasiwet le quercitrin est identique avec la rutine que l'on retire de la rue (Ruta graveolens).

Pour extraire le quercitrin du quercitron, on épuise ce dernier

à deux reprises par l'eau bouillante. Le quercitrin se dépose par le refroidissement de la liqueur filtrée, sous forme d'une poudre cristalline jaune, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, sans odeur, légèrement amère, et d'une réaction très-faiblement acide ; au microscope, le quercitrin se présente sous la forme de petites tables rectangulaires ou rhombes.

La composition de ce corps doit être représentée par la formule $C^{58}H^{30}O^{34}$.

Lorsqu'on fait bouillir du quercitrin avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en glucose phloroglucine qui est un alcool triatomique et acide quercétique.

$$C^{58}H^{30}O^{34} + 3\,HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{6}O^{6} + C^{34}H^{12}O^{16}.$$

Lorsque l'action est plus ménagée, le quercitrin se dédouble en quercétine et en glucose. La quercétine se dédouble à son tour en phloroglucine et glucose.

Lorsqu'on traite le quercitrin par l'acide sulfurique concentré froid, celui-ci la dissout, et la solution noircit peu à peu à l'air. A froid, l'acide chlorhydrique ne le dissout pas ; la solution s'effectue à chaud, mais elle est bientôt suivie d'une séparation de flocons de quercétine plus ou moins colorée. L'acide nitrique concentré attaque vivement le quercitrin en produisant de l'acide oxalique.

La solution aqueuse ou alcoolique du quercitrin prend, par le perchlorure de fer, une coloration verte foncée, encore sensible dans les liqueurs extrêmement étendues.

Distillée avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, le quercitrin donne de l'acide formique. On obtient aussi cet acide, sans autre produit, par la distillation du quercitrin avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

PHLORIZINE.

La phlorizine se rencontre toute formée dans l'écorce du pommier, du poirier, du prunier ou du cerisier.

Pour l'extraire, on fait une décoction aqueuse et concentrée de ces écorces, on décante la liqueur bouillante et on l'abandonne dans un endroit frais. Par le refroidissement la phlorizine se précipite à l'état d'aiguilles soyeuses et jaunâtres, qu'on purifie par le charbon animal.

La phorizine est une matière solide, d'un blanc satiné; elle se présente ordinairement en houppes soyeuses, si elle se dépose d'une solution concentrée ; les solutions étendues la précipitent, par un refroidissement lent, en aiguilles plates et brillantes. Elle a une saveur amère peu prononcée, suivie d'un arrière-goût douceâtre. L'eau froide la dissout à peine, l'eau bouillante la dissout en toute proportion. L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent très-bien ; l'éther, même bouillant, n'en dissout que des traces.

La solution alcoolique de la phlorizine dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée.

La formule de la phlorizine peut se représenter par les rapports $C^{42}H^{24}O^{20}$. A froid, les acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique ne l'altèrent pas ; mais, par un contact prolongé, ces acides la dédoublent en glucose et en phlorétine. A 90° l'acide oxalique détermine la même réaction.

$$C^{42}H^{24}O^{20} + HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{14}O^{10}.$$

La phlorétine elle-même se dédouble sous l'influence des alcalis en un acide particulier et en phloroglucine, qui joue le rôle d'un alcool triatomique.

Lorsque l'on traite la phlorizine par l'acide nitrique dilué, il la dissout à froid ; mais, par un contact prolongé, ou s'il est concentré, il détruit la phlorizine en développant de l'acide carbonique

et du bioxyde d'azote, et en produisant de l'acide oxalique et de la nitrophlcrétine.

Les alcalis dissolvent la phlorizine sans l'altérer; les solutions se conservent à l'abri de l'air. Une solution bouillante de potasse détermine la formation d'un corps noir.

La phlorizine absorbe de 11 à 12 p. 100 d'ammoniaque gazeuse; le produit, abandonné au contact de l'air et de l'humidité, se colore peu à peu en orangé, puis en rouge, et devient finalement d'un bleu foncé. Il se produit dans ces circonstances du phlorizeate d'ammoniaque.

SAPONINE.

La saponine trouvée depuis longtemps par M. Schræder dans la saponaire officinale (*Saponaria officinalis*, L.), et plus tard par Bley et M. Bussy dans la saponaire d'Orient (*Gypsophilla struthium*, L.), paraît être très-répandue dans le règne végétal. MM. Ossian Henry et Boutron-Charlard l'ont découverte dans l'écorce de quillay (*Quillaja smegmaderinos*, D. C.). M. Frémy en a observé la présence dans les marrons d'Inde (suivant M. Malapert, elle existe particulièrement dans les ovaires pendant la floraison, et dans le péricarpe du fruit, immédiatement après la chute des pétales). M. Malapert l'a également trouvé dans les racines des œillets, dans la nielle des blés, le mourron rouge et le mourron bleu (*Anagallis arvensis*, L.).

Pour préparer la saponine, on traite la racine de saponaire par l'alcool bouillant à 36° B.; la saponine se dépose par refroidissement; lorsqu'elle est colorée, on la traite par l'éther, qui dissout la matière colorante.

La saponine se dépose sous la forme d'une masse incolore, cristalline, très-friable, sans odeur, mais d'abord douceâtre, puis styptique, âcre et persistante. Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions. Sa dissolution, louche d'abord, finit par acquérir

quelque transparence. Après plusieurs filtrations, elle mousse fortement, même quand elle ne renferme qu'un millième de saponine. L'alcool faible dissout aisément la saponine, mais l'alcool absolu n'en prend qu'un cinquantième. L'éther est sans action sur elle.

La saponine étant à la fois soluble dans l'eau et dans l'alcool; on peut s'en servir pour préparer des émulsions laiteuses avec des matières résineuses, du camphre, des huiles, etc., etc. Si l'on verse du mercure dans une solution alcoolique de saponine et qu'on agite la liqueur, le mercure se divise en particules fort ténues qui y restent des mois entiers en suspension (Lebeuf).

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule qu'il faut donner à la saponine; cependant M. Hlasiwet a constaté que, par son dédoublement, elle fournissait de la glucose, de la mannitane et de l'acide chinosique.

Lorsqu'on soumet la saponine à la distillation, elle noircit, se boursoufle et donne une huile empyreumatique acide.

L'acide azotique concentré et bouillant attaque la saponine : il se produit, suivant M. Bussy, un corps résineux jaune, de l'acide mucique et de l'acide oxalique.

La saponine se convertit, sous l'influence des acides affaiblis ou des dissolutions alcalines étendues, en un acide particulier qui a été nommé acide esculique.

L'eau de baryte versée dans une dissolution de saponine y forme un précipité blanc, faiblement soluble dans l'eau et dans les dissolutions de saponine.

L'acétate neutre de plomb ne trouble pas les dissolutions de saponine; mais le sous-acétate de plomb les précipite en blanc.

Dans certains pays, on emploie la saponine, ou du moins les parties végétales qui la contiennent pour dégraisser les laines qui pourraient être altérées par les dissolutions alcalines.

QUATRIÈME CLASSE.

La glucose peut se combiner aux aldéhides, à la manière des alcools proprement dit. Les dédoublements des corps tels que la pinipicrine et l'hellicine, que nous placerons dans cette troisième classe, nous fourniront des faits à l'appui de cette théorie.

PINIPICRINE.

La pinipicrine est la matière amère des feuilles du pinus sylvestris.

Pour l'extraire, on peut suivre avec avantage le procédé indiqué par M. Kawalier : on épuise les feuilles par de l'alcool à 40° bouillant, et après avoir chassé l'alcool par une distillation au bain-marie, on mélange le résidu avec de l'eau; on filtre pour séparer le précipité gluant et résineux, on précipite la liqueur filtrée à l'ébullition par le sous-acétate de plomb, et après avoir séparé par le filtre le précipité plombique, on enlève l'excédant de plomb de la liqueur filtrée au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite la liqueur dans un courant d'acide carbonique; le résidu qui est de la pinipicrine impure, doit être traité à plusieurs reprises par un mélange d'alcool et d'éther. On ne doit considérer le produit comme pur que lorsqu'il se dissout complétement dans le mélange d'alcool et d'éther.

La pinipicrine est d'un brun jaunâtre; elle est incristallisable, amère, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, dans un mélange d'alcool et d'éther.

Sa composition doit être représentée suivant M. Kawalier par la formule $C^{44}H^{36}O^{22}$.

Lorsqu'on chauffe la solution aqueuse de la pinipicrine avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se produit une matière sucrée incristallisable, ayant la composition du glucose, et une huile

odorante l'éricinol, qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air. Ce dédoublement peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^{44}H^{36}O^{22} + 4\,HO = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

L'un des produits de ce dédoublement, l'éricinol, n'a point encore été bien étudié ; sa formule n'est pas non plus bien connue. Aussi la constitution de la pinipicrine est-elle plutôt probable que démontrée.

HÉLICINE.

L'hélicine a été découverte et étudiée par M. Piria. Sa composition est représentée par $C^{26}H^{16}O^{14}$.

Ce corps se produit par l'action de l'acide nitrique très-étendu sur la salicine.

$$C^{26}H^{18}O^{14} + O^{2} = 2\,HO + C^{26}H^{16}O^{14}.$$

Pour préparer l'hélicine on mêle 1 partie de salicine en poudre avec 10 parties d'acide nitrique à 20° Baumé, on agite ce mélange de temps en temps, et on l'abandonne à lui-même dans un vase ouvert. La solution s'effectue, ordinairement, dans vingt-quatre heures. Le liquide qui en résulte est jaune et répand une odeur aromatique d'*aldéhyde salicylique*. Presque en même temps, il commence à déposer des cristaux, dont la quantité augmente rapidement. Au bout de quelques heures, tout le liquide est pris en une bouillie cristalline. Pour séparer les cristaux de l'eau mère, on les exprime fortement et on les lave avec un peu d'eau distillée. Pour avoir un produit parfaitement pur, il faut le laver avec de l'éther ; il ne doit pas colorer en rouge les persels de fer.

L'aldéhyde salicilique, formée en même temps, provient d'une action secondaire, exercée par l'acide nitrique sur l'hélicine.

L'hélicine cristallise en petites aiguilles blanches et très-fines ;

elle est très-soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther; elle contient trois équivalents d'eau de cristallisation; elle fond à 175° ; sous l'influence des acides bouillants ou de la sinaptase, elle se dédouble en glucose et en aldéhyde salicilique :

$$C^{26}H^{16}O^{14} + 4\,HO = C^{12}H^{14}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

La solution aqueuse de l'hélicine ne s'altère pas à l'ébullition ; elle n'a pas d'action sur les solutions métalliques.

Les alcalis, à la température ordinaire, rendent l'hélicine plus soluble et ne l'altèrent pas davantage; mais, quand on chauffe, il se produit du salicilure.

Les cristaux d'hélicine, en contact avec l'acide sulfurique concentré, prennent d'abord une couleur orangée et finissent par se dissoudre; l'eau décolore la solution en précipitant de l'aldéhyde salicilique.

Dans la préparation de l'hélicine par les acides étendus, M. Piria a obtenu une substance qui, sous beaucoup de rapports, ressemble à l'hélicine, mais qui en diffère néanmoins par quelques réactions. M. Piria lui a donné le nom d'hélicoïdine, et d'après ses expériences lui a assigné pour formule $C^{52}H^{34}O^{28}$.

Sous l'influence de la synaptase, cette substance se dédouble comme l'hélicine; mais, outre la glucose et l'aldéhyde salicilique, elle produit de la saligénine. Les alcalis et les acides étendus produisent un dédoublement semblable.

CINQUIÈME CLASSE.

Dans la cinquième classe, nous placerons les glucosides qui semblent par leur dédoublement dériver de l'ammoniaque et de la glucose. On peut, en effet, concevoir un très-grand nombre de

combinaisons entre ces deux corps; mais aucune n'a encore été obtenue synthétiquement.

AMYGDALINE.

L'amygdaline a été découverte en 1830 par MM. Robiquet et Boutron-Charlard, dans les amandes amères. MM. Liebig et Wœhler l'ont étudié, et en ont fixé la composition. M. Wicke a rencontré cette substance en petite quantité dans les feuilles de laurier-cerise, dans les jeunes pousses de différentes espèces de prunus et de sorbus. On peut supposer que tous les produits végétaux qui donnent de l'acide prussique par la distillation avec l'eau, renferment de l'amygdaline.

Pour préparer l'amygdaline, on écrase des amandes amères dans un mortier, et on les comprime pour en extraire l'huile grasse; on épuise le résidu par de l'alcool à 90 degrés bouillant, et on abandonne pendant quelque temps les liqueurs pour qu'elles s'éclaircissent, on sépare ensuite par décantation l'huile grasse qui les troublait. On distille la solution alcoolique jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième de son volume, et, après l'avoir laissée refroidir, on y ajoute la moitié de son volume d'éther.

Celui-ci précipite toute l'amygdaline; on exprime le précipité entre deux papiers buvards, on le lave à l'éther, afin d'enlever les dernières traces d'huile, et on la fait cristalliser dans de l'alcool concentré bouillant. 2 kilogrammes d'amandes amères donnent, terme moyen, 30 grammes d'amygdaline.

L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant; elle se dissout facilement dans l'eau, et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 p. 100.

L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre par l'action d'une température de 120 degrés.

La composition de l'amygdaline peut être représentée par les rapports $C^{40} H^{27} Az O^{22}$.

Chauffée avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, elle s'attaque violemment, et donne par son dédoublement : de l'ammoniaque, de la glucose, de l'aldehyde benzoïque et de l'acide formique.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = \left\{ \begin{array}{l} AzH^3 + 2\,C^{12}H^{12}O^{12} \\ + C^{14}H^6O^2 + C^2H^2O^4. \end{array} \right.$$

L'amygdaline est donc en définitive un corps amidé, produit par l'union de la glucose avec l'ammoniaque et avec divers autres principes simultanément.

Une solution d'amygdaline dans l'acide chlorhydrique fumant, se colore en jaune, et finit par déposer une grande quantité de matières chimiques. La solution retient du sel ammoniac et de l'acide formobenzoïlique.

Lorsqu'on met l'amygdaline en contact avec l'émulsine, elle se transforme en aldéhyde benzoïque, acide cyanhydrique et glucose.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 4\,HO = C^{14}H^6O^2 + C^2AzH + 2\,C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Chauffée doucement avec de la baryte caustique en poudre, l'amygdaline se décompose violemment en dégageant des vapeurs blanches d'une huile odorante, en même temps qu'il se développe de l'ammoniaque. Lorsqu'on la fait bouillir avec des alcalis aqueux, elle dégage de l'ammoniaque et se convertit en acide amygdalique.

Suivant M. Vœlher, on obtient de l'éther amygdalique lorsqu'on fait tomber goutte à goutte, dans le gaz chlorhydrique, un mélange épais d'alcool et d'amygdaline. C'est un sirop amer plus pesant que l'eau, et qui se décompose par la chaleur.

PHLORIZEINE.

La phlorizcine est un corps solide, cristallisable ; son aspect diffère selon l'état où on l'examine. Sa saveur est légèrement amère. Elle se dissout facilement dans l'eau bouillante ; l'alcool, l'esprit de bois et l'éther la dissolvent à peine.

La phlorizeine résulte de l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'oxygène sur la phlorizeine, suivant la réaction indiquée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Phorizine.}}{C^{42}H^{24}O^{20}} + 2\,AzH^{3} + O^{6} = \underset{\text{Phlorizéine.}}{C^{42}H^{30}Az^{2}O^{26}}$$

D'après son origine, il est probable qu'elle pourrait fournir de la glucose sous l'influence des agents d'hydratation. On pourrait la considérer comme dérivant de la glucose, de l'ammoniaque et de certains autres générateurs jusqu'ici inconnus, mais qui se rattachent sans doute à ceux de la phlorizine, c'est-à-dire à la phorogluclne et à l'acide phlorétique.

HÉMATOCRISTALLINE.

M. Funke a, le premier, observé que le sang donne, dans certaines circonstances, une matière cristallisée albuminoïde. Cette matière qui est l'hématocristalline, a été particulièrement étudiée par Lehman.

Voici comment on l'obtient : on laisse le sang se coaguler, on exprime ensuite le caillot contracté pour en exprimer le sérum ; on divise ce caillot, et on le lave sur un linge avec de l'eau. Dans la liqueur rouge filtrée, on fait d'abord passer un courant d'oxygène pendant une demi-heure, de manière qu'elle se recouvre d'une forte écume : puis on dirige un courant d'acide carbonique pendant une demi-heure. La liqueur se trouble alors au bout de

quelques minutes, et se remplit peu à peu de petits cristaux; la séparation de cette matière se complète par le repos de la liqueur ainsi traitée.

Il est difficile de se rendre compte de la formation de ces cristaux. Employés séparément, ni le gaz oxygène, ni l'acide carbonique ne semblent suffire à leur production. Leur séparation n'est pas non plus un simple effet d'évaporation. Toutefois, M. Lehman s'est assuré que la lumière y agit d'une manière favorable.

Ces cristaux sont toujours souillés de sang et de lymphes qu'on ne parvient pas à séparer; on ne réussit pas non plus à les faire recristalliser de leur solution aqueuse, même en opérant dans le vide; au contact de l'air, la matière se décompose entièrement par évaporation spontanée.

Cette substance a été très-peu étudiée jusqu'ici; cependant on sait que, sous certaines influences, elle se décompose en produisant de la glucose. Elle est d'ailleurs azotée et analogue à l'albumine; tous ces caractères tendent à la rapprocher des glucosides amindés.

CHITINE.

La chitine constitue la substance organique dont se composent les élytres et les téguments des insectes, ainsi que la carapace des crustacés.

M. Frémy donne, pour l'obtenir, le procédé suivant : les différentes parties du squelette tégumentaire d'un crustacé sont traitées d'abord à froid par l'acide chlorhydrique dilué, de manière à dissoudre complétement les sels calcaires qui se trouvent à la surface du test; on lave à l'eau distillée, et on fait bouillir pendant plusieurs heures avec une dissolution de potasse, qui dissout les substances albumineuses adhérentes au test, et qui n'exerce aucune action sur la chitine. Cette substance est de nouveau lavée à l'eau distillée, puis purifiée au moyen de l'alcool et de l'éther.

La chitine ainsi préparée, est solide, transparente, d'aspect corné, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides étendus et les alcalis étendus n'exercent aucune action sur elle.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la composition de la chitine; cette substance est encore fort peu étudiée.

M. Berthelot a cependant constaté que, sous l'action des acides, elle était décomposée avec formation de glucose.

Il est probable que la chitine dérive de la tunicine, principe isomérique avec l'amidon, et que la glucose qu'elle fournit est un produit secondaire résultant de la métamorphose du véritable générateur. Dans tous les cas, la chitine est une substance comparable aux corps qui dérivent à la fois de la glucose et de l'ammoniaque.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Permis d'imprimer.

Pour le Vice-Recteur,

l'Inspecteur de l'Académie de Paris,

Ch. CABOCHE.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

BRACONNNOT. Ann. de chim. et physique, t. XLIV. (Journ. physiq., t. LXXXIV.)

DUBRUNFAUT. Comptes-rendus, t. XXV, 1847 ; ibid., XXIX, 1849 ; XLII, 1856. Annales chim. et physique, 3e série, t. XXI, 1847.

GÉLIS. Comptes-rendus, t. LI.

NAQUET. Thèse d'agrégation. — Des Sucres.

LAVERAN et MILLON. Ann. chim. et phys. [3], t. XII.

PIRIA. Ibid. [3], t. XXXIV; ibid. [3], XIV.

BUSSY. Ann. chim. et physique, t. LI. (Journ. pharm., XIX.)

O. HENRI et BOUTRON-CHALLARD. Journ. pharm., t. XIV.

FREMY. Ann. chim. et physique, t. LVIII.

LE BOEUF. Comptes-rendus, t. XXXI.

BERTHELOT. Traité de chimie appliquée à la synthèse.

MALAPPERT. Journal pharmacie [3], t. X.